

特表平10-500072

(43) 公表日 平成10年(1998) 1月6日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	序内整理番号	F I	
B 3 2 B 9/00		9349-4F	B 3 2 B 9/00	A
17/06		9349-4F	17/06	
C 0 3 B 8/02		9260-4G	C 0 3 B 8/02	
C 0 3 C 17/02		8924-4G	C 0 3 C 17/02	Z
17/27		8924-4G	17/27	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 18 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平7-529368	(71) 出願人	インスティトゥート フィア ノイエ マ テリアーリエン ゲマインニュツツィゲ ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクタ ハフトウング ドイツ国 ディーラー66123 ザールブリュ ッケン イム シュタットヴァルト ウニ ベルシテート デス ザールランデス ゲ ボイデ 43
(86) (22) 出願日	平成7年(1995) 5月16日	(72) 発明者	シュミット ヘルムート ドイツ国 ディーラー66130 ザールブリュ ッケン イム ケーニヒスフェルト 29
(85) 翻訳文提出日	平成8年(1996) 11月18日	(74) 代理人	弁理士 三枝 英二 (外2名)
(86) 国際出願番号	PCT/EP95/01844		
(87) 国際公開番号	WO95/31413		
(87) 国際公開日	平成7年(1995) 11月23日		
(31) 優先権主張番号	P4417405.5		
(32) 優先日	1994年5月18日		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), JP, US		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 構造化された無機層を形成する方法

(57) 【要約】

提案された構造化された無機層を形成する方法によると、まず：(A) 一般式 (I) S_1X_n [式中、基 X は、同一または異なって、加水分解性基またはヒドロキシ基] の少なくとも 1 種の加水分解性シラン或いはそれから誘導されるオリゴマー；(B) 一般式 (II) R^1 、 R^2 、 $S_1X_{(a+b)}$ [式中、 R^1 は、非加水分解性基であり、 R^2 は、官能基を有するラジカルを示し、X は、上述の意味を有し、a および b は、0、1、2 または 3 の数値を有し、(a+b) の合計は、1、2 または 3 である] で示される少なくとも 1 種のオルガノシラン或いはそれから誘導されるオリゴマー、(A) と (B) の相対的な割合は (5-50) : (50-95) である；および (C) 必要に応じて、ガラスまたはセラミック形成性元素を含む 1 種以上の化合物の加水分解および重合により化合物を得る。得られた化合物を、次に微細フィラーと適当に混合し、支持体に付与し、その後構造化させ、構造化されたコーティングは熱的に高密度化され、構造化された層を形成する。

【特許請求の範囲】

1. 支持体上に構造化された無機層を形成する方法であって、

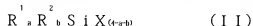
(A) 一般式 (I) で示される少なくとも1種の加水分解性シラン



[式中、ラジカルXは、同一または異なって、加水分解性基またはヒドロキシ基

] 或いはそれから誘導されるオリゴマー、および

(B) 一般式 (II) で示される少なくとも1種のオルガノシラン



[式中、 R^1 は、非加水分解性基であり、 R^2 は、官能基を有するラジカルを示し、Xは、上述の意味を有し、aおよびbは、0、1、2または3であり、(a+b)の合計は、1、2または3である] 或いはそれから誘導されるオリゴマー、物質 (A) : (B) の量比は5-50 : 50-95である、並びに

(C) 必要に応じて、ガラスまたはセラミック形成性元素を含む1種以上の化合物、

の加水分解および重縮合により得られる組成物であって、

該組成物が、必要に応じて微細フィラーと混合され、得られた組成物が支持体上に付与され、付与された組成物は構造化され、構造化されたコーティングは熱により高密度化されて構造化された層を形成することを特徴とする方法。

2. 加水分解性シラン (A) としてテトラアルコキシシラン類が使用されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

3. オルガノシラン (B) としてエポキシシラン類またはアミノシラン類が使用されることを特徴とする請求項1および2のいずれかに記載の方法。

4. 前記加水分解および重縮合が、ゾルーゲル法の条件下で行われることを特徴とする請求項1〜3のいずれか1つに記載の方法。

5. 前記加水分解および重縮合が、錯生成剤の存在下に行われることを特徴とする請求項1〜4のいずれか1つに記載の方法。

6. 前記フィラーが、付与される組成物の固形分に基づいて0〜50重量%、好ましくは20〜30重量%の量で使用されることを特徴とする請求項1〜5のい

ずれか1つに記載の方法。

7. 前記フィラーの粒子径が、1～1000nm、好ま

しくは1～300nmの範囲であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1つに記載の方法。

8. 前記フィラーが、(混合された)金属及び非金属の酸化物、並びに他の金属及び非金属の酸素含有化合物、カーボンブラックおよびその混合物から選択されることを特徴とする請求項1～7のいずれか1つに記載の方法。

9. 前記フィラーが SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、スピネル類、 SiOOH 、 AlOOH 、カーボンブラックおよびその混合物から選択されることを特徴とする請求項1～8のいずれか1つに記載の方法。

10. 温度安定な染料または顔料、着色性金属イオン、金属または金属化合物のコロイド、および還元条件下で金属コロイドを形成する金属イオンの群から選択される少なくとも1種の機能性担体を組成物に混合することを特徴とする請求項1～9のいずれか1つに記載の方法。

11. 機能性担体としてアゾ染料、分散染料、ベリレン染料、トリフェニルメタン染料、バット染料および蛍光染料からなる群から選択される温度安定な染料；または、フタロシアニンもしくはカーボンブラック顔料からなる群から選択される顔料を使用することを特徴とする請求項10に記載の方法。

12. 機能性担体として水に可溶性金属塩の形態の着色性金属イオンを使用することを特徴とする請求項10および11のいずれか1つに記載の方法。

13. 機能性担体として1～100nmの粒子径を有するナノ粒子を使用することを特徴とする請求項10～12のいずれか1つに記載の方法。

14. 機能性担体として金属のコロイド、金属ハロゲン化物、金属炭化物、金属窒化物、金属ヒ化物、金属リン化物または金属カルコゲナイドを使用することを特徴とする請求項10に記載の方法。

15. 支持体が、金属、ガラスまたはセラミックから選択されることを特徴とする請求項1～14のいずれか1つに記載の方法。

16. 組成物が、0.1～10 μm 、特に1～8 μm の乾燥厚に付与されることを特徴とする請求項1～15のいずれか1つに記載の方法。

17. 付与されたコーティングが、エンボスダイ若しくはロールによる方法、またはタンボンプリントによる方法で構造化されることを特徴とする請求項1～16のいずれか1つに記載の方法。

18. 構造化されたコーティングが、必要に応じて前乾燥操作した後に、250℃を越える、好ましくは400

℃を越える温度で熱により高密度化されることを特徴とする請求項1～17のいずれか1つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

構造化された無機層を形成する方法

本発明は、支持体上に必要に応じて機能性である構造化無機（ガラス様の（glass-like）、ガラスセラミック又はセラミック）層を形成する方法に関する。

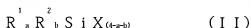
特に、本発明は、支持体上に構造化された無機層を形成する方法に関し、該方法は、

(A) 一般式 (I) で示される少なくとも1種の加水分解性シラン



[式中、ラジカルXは、同一または異なって、加水分解性基またはヒドロキシ基] 或いはそれから誘導されるオリゴマー、および

(B) 一般式 (II) で示される少なくとも1種のオルガノシラン



[式中、 R^1 は、非加水分解性ラジカルであり、 R^2 は、官能基を有するラジカルを示し、Xは、上述の意味を有し、aおよびbは、0、1、2または3の数値を有し、(a+b)の合計は、1、2または3の数値を有する] 或いはそれから誘導されるオリゴマー、

物質 (A) : (B) の量比は5-50 : 50-95で

ある、並びに

(C) 必要に応じて、ガラスまたはセラミック形成性元素を含む1種以上の化合物、

の加水分解および重縮合により得られ、必要に応じて微

細フィラー (feinskaligen Füllstoff) と混合され、得

られた組成物は層として支持体上に付与され、付与されたシステムは構造化され、構造化されたコーティングは熱により高密度化されて、構造の断面 (Profil) は変わらないままで構造化された層を形成させる無機-有機システムを特徴とする。

本発明による方法は、コーティングの比較的高い比率の有機性（炭素含有）成

分にもかかわらず、前記支持体に付与される構造化されたコーティングが、構造の断面を変化させることなく、高い温度で熱的な高密度化 (thermischen Verdichtung) に供され得るという驚くべき発見に基づく。該熱的な高密度化においては、有機的に修飾されたガラス (またはセラミック、それぞれ) から完全に無機の (炭素を含まない) SiO_2 ガラス (またはセラミック、それぞれ) への連続的な変換が起こる。

有機的に修飾されたある種の無機のゾル-ゲルコーティングが、適当な熱的な処理によってコーティングに悪影響を与えることなく、無機システムに転換され得るこ

とは既に知られている。さらに、無機のゾル-ゲルコーティングは、原則としてエンボス加工工程により構造化され、 $500 \sim 700^\circ\text{C}$ の温度で熱的に高密度化することにより、無機のガラス様の層に変換され得るということも知られている。上記の場合、当該構造の高さは、数百 nm を越えず、非常に大きな収縮 ($30 \sim 70$ 体積%) のために網目様形態 ("near net shaping") は不可能である。従って、本発明において用いられるコーティングシステムが、熱的な高密度化においてゲル状態で造られた断面を維持することは驚くべきことである。特に、無機材料の他の構造化工程 (例えば、セラミックペイントを用いるスクリーン印刷、ケイ酸塩ガラスのホットプレス、またはガラスパウダーの成形工程) では通常知られているような、構造化されたエッジの丸み (Verrundung) が起こらない。本発明によれば、約 $10 \mu\text{m}$ までの層厚が、何の問題もなく実現でき、同じオーダーの大きさの構造の高さが、熱的な処理により (純粋に) 無機の形態に変換する際に構造の断面の変化が観察されることなく、例えばエンボス加工工程により材料上に移行される。

加水分解性シラン (A) およびオルガノシラン (B) において、加水分解性基 X の例は、水素またはハロゲン

(F、Cl、Br または I)、アルコキシ (好ましくは、例えば、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、i-プロポキシおよびブトキシ) のような C_{1-6} アルコ

キシ)、アリールオキシ(好ましくは、フェノキシのような C_{6-10} アリールオキシ)、アシルオキシ(好ましくは、アセトキシまたはプロピオニルオキシのような C_{1-6} アシルオキシ)、アルキルカルボニル(好ましくは、アセチルのような C_{2-7} アルキルカルボニル)、アミノ、1~12個、特に1~6個の炭素原子を有するモノアルキルアミノまたはジアルキルアミノである。

非加水分解性ラジカル R^1 の例は、アルキル(好ましくは、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 s -ブチル、および t -ブチル、ペンチル、ヘキシルまたはシクロヘキシルのような C_{1-6} アルキル)、アルケニル(好ましくは、ビニル、1-プロペニル、2-プロペニル、およびブテニルのような C_{2-6} アルケニル)、アルキニル(好ましくは、アセチレニルおよびプロパルギルのような C_{2-6} アルキニル)、およびアリール(好ましくは、フェニルおよびナフチルのような C_{6-10} アリール)である。前記ラジカル R^1 およびXは、必要に応じて、例えばハロゲンまたはアルコキシのような常用されている置換基を1個以上有しても良い。

ラジカル R^2 の官能基の具体的な例は、エポキシ、ヒドロキシ、エーテル、アミノ、モノアルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アミド、カルボキシ、メルカプト、チオエーテル、ビニル、アクリルオキシ、メタクリルオキシ、シアノ、ハロゲン、アルデヒド、アルキルカルボニル、スルホン酸およびリン酸の基である。該官能基は、アルキレン、アルケニレンまたはアリーレンの架橋基を介してケイ素原子に結合され、該架橋基は、酸素または硫黄原子または-NH-基を中間に介在させても良い。該架橋基は、例えば上述のアルキル、アルケニルまたはアリールラジカルより誘導される。ラジカル R^2 は、好ましくは、1~18個、特に1~8個の炭素原子を含む。

一般式(11)において、aは、好ましくは0、1または2であり、bは、好ましくは1または2であり、(a+b)の合計は、好ましくは1または2である。

特に好ましい加水分解性シラン(A)は、テトラアルコキシシラン類、例えば、テトラエトキシシラン(TEOS)である。特に好ましいオルガノシランは、

エポキシシラン類、例えば、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン (GPTS)、およびアミノシラン類、例えば、3-アミノプロピルトリエトキシシランおよび3-(アミノエチルアミノ)プロピルトリエトキシシラン

ン(DIAMO)である。

加水分解性シラン(A)対オルガノシラン(B)の重量比は、5~50:50~95、好ましくは15~25:75~85である。

任意の成分(C)は、反応媒体に溶解性または分散性であることが好ましい。使用可能な化合物(ハロゲン化物、アルコキシド類、カルボキシレート類、キレート化合物など)の例は、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、硼素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、錫、亜鉛またはバナジウム系のものである。加水分解および重縮合は、溶媒の不存在下かまたは、好ましくは、水性もしくは水性/有機反応媒体中で、必要に応じて酸性または塩基性の縮合触媒、例えば、HCl、HNO₃またはNH₃の存在下に行われる。液体反応媒体が使用される場合には、出発成分は、該反応媒体に可溶性である。好適な有機溶媒は、特に、水混和性溶媒、例えば、一価または多価の脂肪族アルコール類、エーテル類、エステル類、ケトン類、アミド類、スルホキシド類およびスルホン類である。

好ましくは、加水分解および重縮合は、ゾルーゲル法の条件下で行われ、その際、粘性なゾルの形態の反応混

合物が、支持体をコートするために使用される。

必要に応じて、加水分解および重縮合は、錯生成剤、例えば、ナイトレート類、β-ジカルボニル化合物(例えば、アセチルアセトナート類またはアセト酢酸エステル類)、カルボン酸類(例えば、メタクリル酸)、またはカルボキシレート類(例えば、アセテート、シトレート、またはグリコラート)、ペタイン類、ジオール類、ジアミン類(例えば、DIAMO)、またはクラウンエーテル類の存在下に、行われる。

必要に応じて（および好ましくは）反応システムに添加される微細フィラーは、上記に記載した加水分解及び縮合の前に、最中に、または後に反応システムに添加してよい。好ましくは、添加はゾルの形成の開始時に行われ、必要に応じて当該シランの適当な前加水分解に続いて行われる。

微細フィラーは、付与される組成物の固相分に基づいて、0～50 wt %、好ましくは10～40 wt %、特に20～30 wt %の量で用いるのが好ましい。上記の添加は、例えば、適当な粒子径分布を有するナノスケールの粒子（サイズの範囲は、1～1000 nm）好ましくは、1～300 nm）の水性またはアルコール性の懸濁液の形態で行われる。

好ましいフィラーは、金属及び非金属の酸化物（例えば、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 および Fe_2O_3 だけでなく、 Cr_2O_3 、 CuO 、 Cu_2O 、 ZnO 、 Mn_2O_3 、 SnO_2 、 PdO および In_2O_3 のような金属酸化物）、混合された酸化物（例えば、スピネル類）及び類似した酸素含有（例えば水和した）化合物（例えば、 SiOOH 、 AlOOH ）並びにカーボンブラックである。

上記フィラーは、いくつかの機能を果たすことができ、例えば、構造化されたコーティングが無機システムに変換する間に、材料の高密度化及び収縮の挙動に影響を与える、付与中及びその構造化中の両方におけるコーティング組成物のレオロジーのコントロール、特定の性質の実現化、特に光学的な性質（例えば吸光による効果）である。得られたゾルは、必要に応じて、温度安定性染料または顔料、着色性金属イオン、金属または金属化合物のコロイド、および還元条件下で金属コロイドを形成する金属イオンの群からの少なくとも1種の分子分散性またはナノスケールの機能性担体と混合されてもよい。

温度安定性染料としては、アゾ染料、例えば、メチルオレンジ、アリザリンイエロー、コンゴーレッド；分散染料、例えば、ディスパースレッド；トリフェニルメタ

ン染料、例えば、マラカイトグリーン、エオジン、フルオレセイン、アウリン、またはフェノールフタレイン；バット染料、例えば、インジゴ、チオインジゴ、

およびアンスラキノン染料；ペリレン染料並びに蛍光染料、例えば、フルオレセントブライトナー28が好ましい。使用可能な顔料の例は、例えば、Cu、Co、Ni、ZnまたはCrを中心原子として有するフタロシアニン類及び500nm未満の粒子径を有するカーボンブラック顔料である。

着色性金属イオンは、好ましくは、例えば Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{3+} またはCr³⁺のナイトレート類またはハロゲン化物のような水溶性塩の形態で使用される。

金属コロイドとしては、Ag、Cu、Au、PdおよびPtのそれらが特に好適である。これら金属コロイドは、通常、1~100nmの粒子径、即ち、透明層の場合は1~20nm、および光散乱層の場合は20~100nmの粒子径を有する。

コロイド形態の好適な金属化合物の例は、金属ハロゲン化物、例えばAgCl、AgBr、AgCl₂Br_{1-x} およびCuCl、金属炭化物、例えば、TiCおよびB₄C、金属窒化物、例えば、BNおよびTiN、金属ヒ化物、例えば、Cd₃As₂、金属リン化物、例えば、

Cd₃P₂、カルコゲナイド類（硫化物、セレン化物、テルル化物）、例えば、Ag₂S、CdS、HgS、PbS、およびZnS；CdSe、ZnSe、CdTe；および混合相、例えば、ZnSe/PbS₂およびCdS/PbS₂である。

金属化合物は、好ましくは1~100nm、特に1~50nm、および特に好ましくは2~30nmの粒子径を有する。

機能性担体の量は、コーティングに求められる機能的特性、例えば、所望される着色度または不透明度により決定される。

金属または金属化合物のコロイドは、必要に応じて、予め錯体化された形態（vorkomplexierter Form）で使用することができる；この場合、上述の錯生成剤を使用することができる。

必要に応じて上記微細フィラーおよび／または上記機能性担体と混合されたゾルは、必要に応じて溶媒を除去または添加することにより粘度を調整した後に、通常のコーティング方法により支持体上に付与される。採用可能な技術は、例えば、ディップコーティング、ドクターブレードコーティング、キャストリング、ス

ピンコーティング、吹付け、はけ塗り、ロールコーティング及び平面

スクリーン印刷である。付与されたコーティングの乾燥膜厚は、通常、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $0.7 \sim 8 \mu\text{m}$ 、及び特に $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲である。

好適な支持体は、例えば、ステンレス鋼、銅、黄銅およびアルミニウムのような金属のもの；フロートガラス、珪硼酸ガラス、鉛ガラスまたは石英ガラスのようなガラス類；および Al_2O_3 、 ZnO_2 、 SiO_2 を混合した酸化物のようなセラミック、またはエナメルもそうである。

付与された組成物は、続いて構造化される。該構造化は、好ましくはゲル層が、溶媒はほぼ存在しないが、まだ粘性であり可撓性である間の時点で、コーティングのゲル状態において行われる。構造化の間に、さらに架橋とその結果としてのゲルの安定化が起こる。通常、熱活性化は上記段階に必要ではない。従って、例えば、有機ポリマー製のエンボス加工成形用具を使用することが可能である。構造化は、適したパターン（エンボスダイ、ロール等）を用いるエンボス加工のような一般の（機械的な）工程、または適したプリント方法（例えば、タンボンプリント）を用いて行われる。

構造化が行われた後、コーティングは、熱的な後処理（高密度化）に供される。該後処理は、好ましくは、（型からはずした後に） 250°C を越える、好ましくは

400°C を越える、特に好ましくは 500°C を越える温度で行われる。通常、熱的高密度化は、 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ の範囲で行われる。もちろん、使用できる最高温度は、支持体材料の溶融または軟化点によっても決定される。

熱による高密度化は、空气中、または窒素もしくはアルゴンのような不活性ガスの中で行ない得る。熱処理は、必要に応じて、IRまたはレーザー放射により行なってもよい。必要に応じて、例えば、 $80 \sim 150^\circ\text{C}$ の温度での乾燥段階を最初に行ってもよい。

下記の実施例により、本発明を詳しく説明する。

実施例 1

ガラス上への方形格子 (Rechteckgitter) を用いる構造化された SiO_2 層の製造

バイヤー・キーゼルゾル 300 (Bayer-Kieselso 300) (30%、Na 安定化) 57 ml および濃塩酸 1.4 ml を、メチルトリエトキシシラン 160 ml およびテトラエトキシシラン 48 ml の混合物に絶え間なく攪拌しながら加える。約 5 分間の反応後、得られたゾルを、アイスバス中で冷却し、続いてフィルター (孔径 0.2 μm) を通して濾過する。

引上げ速度 4 mm/秒でディップコーティング工程に

において、ガラス支持体を室温でコートし、その後約 3 μm の厚さを有するゲル被膜を形成する。続いて、該ゲル被膜を室温で約 2 分乾燥させ、方形格子ダイ (N i シム、周期 (Periode) 1.4 μm 、深さ 1.5 μm) を用いるエンボス加工を接触圧約 0.3 MPa で約 10 分間室温で行う。型からの取り外しも室温で行い、その後、構造化されたコーティングを 80℃ にて 1 時間乾燥させ、続いて空气中で熱的に高密度化する。300℃ の温度まで、加熱を 1 K/分の速度で行い、その後、温度を 0.3 K/分で 500℃ まで上昇させ、この値を 1 時間保つ。その後、約 1 K/分で冷却を行う。周期 1.4 μm 及び高さ約 1.2 μm の SiO_2 のガラス様の透明な方形格子構造を得る。

実施例 2

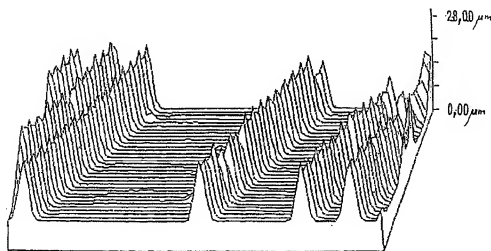
プラスチック製のエンボスダイによる溝構造 (Rillenstruktur) の製造

実施例 1 と同様の方法でコーティング溶液を調製する。引上げ速度 10 mm/秒でディップコーティングにより、板ガラス製の支持体をコートし、約 10 μm の厚さのゲル被膜を形成する。続いて、該ゲル被膜を室温で 2 分乾燥させ、溝構造 (溝深さ 10 ~ 12 μm) を有するプラスチック製のエンボスダイを、接触圧約 0.2 MPa

で室温で約 10 分間プレスし、その後室温で型から取り外す。エンボスダイの表面処理は不必要であり、その清浄には、アルコール性の溶媒を用いてもよい。熱的な高密度化を実施例 1 と同様に行う。クラックがなく、光学的に透明で、ガラ

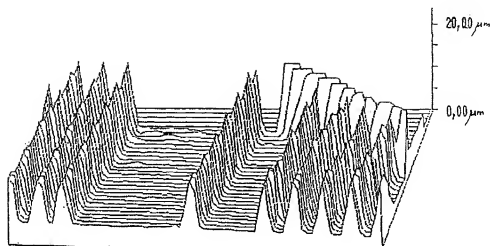
ス様の被膜として、図1（80℃で乾燥後）および図2（500℃で高密度化後）に示されるランド構造（Stegstruktur）を得る。長さ方向の収縮は、約10～20%であり、熱的な高密度化後の構造の高さは、約8 μm である。ランドのアスペクト比は、完全に維持されている。この表面荒さ図（profilometrische Darstellung）は、付与された材料が無機ガラスに変換する間に、他の全てのガラスの構造化方法について予想されるであろうようには、エッジが丸くならないという驚くべき発見を証明する。

【図1】



Figur 1

【图2】



Figur 2

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C03C17/02 C03B8/02		International Application No. PCT/EP 95/01844
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C03C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	DE, A, 43 38 360 (INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEMEINNÜTZIGE GMBH) 11 May 1995 see column 1, line 3 - column 4, line 12 see column 4, line 16 - line 18 ---	1-16, 18
A	DE, A, 41 30 550 (INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEMEINNÜTZIGE GMBH) 18 March 1993 see column 2, line 46 - column 5, line 53 --- -/--	1-18
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claimed or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel, or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other cited documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "S" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 September 1995		Date of mailing of the international search report 03.10.95
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 451 spe nl, Fac (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer Van Bonnel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No.
PCT/EP 95/01844

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	OPTICS LETTERS, vol. 8, no. 10, October 1983 WASHINGTON US, pages 537-539, W. LUKOSZ & K. TIEFENTHALER 'Embossing technique for fabricating integrated optical components in hard inorganic waveguiding materials' see page 537 -----	1-18
A	US,A,5 093 286 (NOGAMI) 3 March 1992 see column 5, line 44 - column 6, line 30; examples 56,96 see column 10, line 68 - column 11, line 3 -----	1-18
A	US,A,5 182 143 (HOLMES-FARLEY) 26 January 1993 see column 2, line 48 - column 4, line 56 -----	1-18
A	EP,A,0 452 922 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 23 October 1991 see page 5, line 6 - page 6, line 8 -----	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat. J. Application No

PCT/EP 95/01844

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4338360	11-05-95	WO-A- 9513249	18-05-95
DE-A-4130550	18-03-93	WO-A- 9306508 EP-A- 0603274 JP-T- 7502128	01-04-93 29-06-94 02-03-95
US-A-5093286	03-03-92	JP-A- 3187952	15-08-91
US-A-5182143	26-01-93	NONE	
EP-A-452922	23-10-91	JP-A- 4001602 JP-A- 4002635	07-01-92 07-01-92

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	
C 0 4 B 41/87		8924-4 G	C 0 4 B 41/87	A
// C 0 9 D 183/04		7729-4 J	C 0 9 D 183/04	
C 2 3 C 20/06		7454-4 K	C 2 3 C 20/06	
(72)発明者	メニッヒ マルティン			
	ドイツ国 ディー-66287	クイエルシー		
	ト ミッテルシュトラッセ 5			
(72)発明者	クルーク ヘルベルト			
	ドイツ国 ディー-66346	ビュットリン		
	ゲン バイム ヘルツェルネン	シュテー		
	ク 1			